

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Februar 2004 (05.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/011407 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 7/08, 11/167

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck-Bösl-Hörschler-Wichmann-Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008044

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juli 2003 (23.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 33 621.0 24. Juli 2002 (24.07.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HILL, Thomas [DE/DE]; Karl-Dillinger-Str. 41, 67051 Ludwigshafen (DE). KINDLER, Klaus [DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 6a, 67376 Harthausen (DE). HEIDA, Bernd [DE/DE]; Speyerer Strasse 26, 67158 Ellerstadt (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR WORKING UP CRUDE 1,3-BUTADIENE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUFARBEITUNG VON ROH-1,3-BUTADIEN

(57) Abstract: The invention relates to a continuous method for the separation of a mixture of hydrocarbons, obtained by extractive distillation of a C₄ fraction (C₄) with a selective solvent (LM) and comprising the hydrocarbons from the C₄ fraction (C₄), which are more soluble in the selective solvent (LM) than butane or butene. The mixture is fed to a first distillation column (K I), in which said mixture is separated into a top stream (K I-K), comprising 1,3-butadiene, propyne, optionally further low boilers and optionally water and a bottom stream (K I-S), comprising 1,3-butadiene, 1,2-butadiene, acetylene and optionally further high boilers, whereby the proportion of 1,3-butadiene in the bottom stream (K I-S) of the distillation column (K I) is regulated such as to be at least high enough to dilute the acetylene from that region with a risk of spontaneous decomposition. The top stream (K I - K) from the first distillation column (K I) is fed to a second distillation column (K II) and separated in the second distillation column (K II) into a top stream (K II-K), comprising propyne, optionally further low boilers and optionally water and a bottom stream (K II-S), comprising pure 1,3-butadiene.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Auftrennung eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen, das durch Extraktivdestillation eines C₄-Schnittes (C₄) mit einem selektiven Lösungsmittel (LM) erhalten wurde, und das die Kohlenwasserstoffe aus dem C₄-Schnitt (C₄) umfasst, die im selektiven Lösungsmittel (LM) besser löslich sind als die Butane und die Butene. Das Gemisch wird einer ersten Destillationskolonne (K I) zugeführt, worin es in einen Kopfstrom (K I-K) aufgetrennt wird, umfassend 1,3-Butadien, Propin, gegebenenfalls weitere Leichtsieder und gegebenenfalls Wasser sowie in einen Sumpfstrom (K I-S), umfassend 1,3-Butadien, 1,2-Butadien, Acetylene sowie gegebenenfalls weitere Schwertsieder, wobei der Anteil des 1,3-Butadiens im Sumpfstrom (K I-S) der Destillationskolonne (K I) dergestalt geregelt wird, dass er mindestens so hoch ist, dass er die Acetylene ausserhalb des selbstzersetzungsgefährdeten Bereiches verdünnt. Der Kopfstrom (K I - K) der ersten Destillationskolonne (K I) einer zweiten Destillationskolonne (K II) zugeführt und in der zweiten Destillationskolonne (K II) in einen Kopfstrom (K II-K), umfassend Propin, gegebenenfalls weitere Leichtsieder und gegebenenfalls Wasser und einen Sumpfstrom (K II-S), umfassend Rein-1,3-Butadien, aufgetrennt.

Verfahren zur Aufarbeitung von Roh-1,3-Butadien

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen, das durch Extraktivdestillation aus einem C₄-Schnitt erhalten wurde.

- 10 Der Begriff C₄-Schnitt bezeichnet Gemische von Kohlenwasserstoffen mit überwiegend 4 Kohlenstoffatomen pro Molekül. C₄-Schnitte werden beispielsweise bei der Herstellung von Ethylen und/oder Propylen durch thermisches Spalten, üblicherweise in Steamcrackern oder FCC-Crackern (Fluidized Catalytic Cracking) einer Petroleumfraktion, wie verflüssigtes Petroleumgas, Leichtbenzin oder Gasöl, erhalten. Weiterhin werden C₄-Schnitte bei
- 15 der katalytischen Dehydrierung von n-Butan und/oder n-Buten erhalten. C₄-Schnitte enthalten in der Regel Butane, n-Buten, Isobuten, 1,3-Butadien, daneben geringe Mengen an sonstigen Kohlenwasserstoffen, darunter Butine, insbesondere 1-Butin (Ethylacetylen) und Butenin (Vinylacetylen). Dabei beträgt der 1,3-Butadiengehalt von C₄-Schnitten aus Steamcrackern im allgemeinen 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere
- 20 30 bis 60 Gew.-%, während der Gehalt an Vinylacetylen und Ethylacetylen im allgemeinen 5 Gew.-% nicht übersteigt.

Die Auftrennung von C₄-Schnitten ist wegen der geringen Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der Komponenten ein kompliziertes destillationstechnisches Problem. Daher

25 wird die Auftrennung durch eine sogenannte Extraktivdestillation durchgeführt, d. h. eine Destillation unter Zugabe eines selektiven Lösungsmittels (auch als Extraktionsmittel bezeichnet), das einen höheren Siedepunkt als das aufzutrennende Gemisch aufweist und das die Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der aufzutrennenden Komponenten erhöht.

30

Es sind eine Vielzahl von Verfahren zur Auftrennung von C₄-Schnitten mittels Extraktivdestillation unter Verwendung von selektiven Lösungsmitteln bekannt. Ihnen ist gemein-

sam, dass sich durch Gegenstromführung des aufzutrennenden C₄-Schnittes in Dampfform mit dem flüssigen selektiven Lösungsmittel bei geeigneten thermodynamischen Bedingungen, in der Regel bei niedrigen Temperaturen, häufig im Bereich von 20 bis 80°C und bei moderaten Drücken, häufig bei Normaldruck bis 6 bar, das selektive Lösungsmittel mit den
5 Komponenten aus dem C₄-Schnitt belädt, zu denen es eine höhere Affinität hat, wogegen die Komponenten, zu denen das selektive Lösungsmittel eine geringere Affinität hat, in der Dampfphase verbleiben und als Kopfstrom abgezogen werden. Aus dem beladenen Lösungsmittelstrom werden anschließend unter geeigneten thermodynamischen Bedingungen, d.h. bei höherer Temperatur und/oder niedrigerem Druck gegenüber dem ersten Ver-
10 fahrensschritt, in einem oder mehreren weiteren Verfahrensschritten die Komponenten fraktioniert aus dem selektiven Lösungsmittel freigesetzt.

Häufig wird die Extraktivdestillation von C₄-Schnitten in der Weise gefahren, dass die Komponenten des C₄-Schnittes, für die das selektive Lösungsmittel eine geringere Affini-
15 tät als für 1,3-Butadien hat, insbesondere die Butane und die Butene, im Wesentlichen in der Gasphase verbleiben, wogegen 1,3-Butadien sowie weitere Kohlenwasserstoffe, für die das selektive Lösungsmittel eine höhere Affinität als für 1,3-Butadien hat, vom selektiven Lösungsmittel im Wesentlichen vollständig absorbiert werden. Die Gasphase wird als Kopfstrom abgezogen und häufig als Raffinat 1 bezeichnet. Ein derartiges Verfahren ist
20 beispielsweise in der DE-A 198 188 10 beschrieben, wobei das Raffinat 1 der in den Figuren 1 und 2 mit Gbc bezeichnete Kopfstrom der Extraktivdestillationskolonne E I ist.

Die Aufarbeitung des mit 1,3-Butadien sowie mit weiteren Kohlenwasserstoffen, für die das selektive Lösungsmittel eine höhere Affinität als für 1,3-Butadien hat beladenen selek-
25 tiven Lösungsmittels erfolgt in der Regel durch fraktionierte Desorption, wobei die im selektiven Lösungsmittel absorbierten Kohlenwasserstoffe in der umgekehrten Reihenfolge ihrer Affinität zum selektiven Lösungsmittel desorbiert werden.

Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise in DE-A 198 188 10 beschrieben, wonach das
30 selektive Lösungsmittel, das mit 1,3-Butadien und mit sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffen beladen ist, und als sogenannte Extraktionslösung ad bezeichnet ist, in einer Verfahrensstufe 3 in eine Desorptionszone mit gegenüber der Extraktionszone vermindertem Druck

und/oder erhöhter Temperatur überführt und dabei aus der Extraktionslösung ad 1,3-Butadien desorbiert wird, wobei der Hauptteil der sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffe in der flüssigen Phase verbleibt. Dabei werden zwei getrennte Ströme abgezogen, und zwar 1,3-Butadien als Roh-1,3-Butadien-Strom und das mit sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffen beladene selektive Lösungsmittel als Extraktionslösung d. Aus der Extraktionslösung d werden schließlich in einer zweiten Desorptionszone mit gegenüber der ersten Desorptionszone vermindertem Druck und/oder erhöhter Temperatur und mit einem Druck- und/oder Temperaturgradienten noch darin verbliebenes 1,3-Butadien und die sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffe mindestens als zwei getrennte Fraktionen fraktioniert desorbiert.

10

Nach herrschender Meinung war es bislang nicht möglich, die Acetylene und das 1,2-Butadien aus dem Roh-1,3-Butadien mit vertretbarem wirtschaftlichem Aufwand destillativ abzutrennen. Besonders problematisch waren hierbei die geringen Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten sowie die hohe Reaktivität der den Roh-1,3-Butadien-Strom bildenden Komponenten.

15

Demgegenüber war es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das mit vertretbarem wirtschaftlichem Aufwand die destillative Abtrennung von Acetylenen und 1,2-Butadien aus einem Roh-1,3-Butadien-Strom ermöglicht und dabei gleichzeitig eine sichere Verfahrensführung gewährleistet. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit eine destillative Aufarbeitung von Roh-1,3-Butadien-Strömen ohne den aufwändigen vorgeschalteten Verfahrensschritt einer Abtrennung der Acetylene durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel.

20

Die Lösung besteht in einem kontinuierlichen Verfahren zur Auftrennung eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen, das durch Extraktivdestillation eines C₄-Schnittes mit einem selektiven Lösungsmittel erhalten wurde, und das die Kohlenwasserstoffe aus dem C₄-Schnitt umfasst, die im selektiven Lösungsmittel besser löslich sind als die Butane und die Butene, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Gemisch einer ersten Destillationskolonne zugeführt wird, worin es in einen Kopfstrom aufgetrennt wird, umfassend 1,3-Butadien, Propin, gegebenenfalls weitere Leichtsieder und gegebenenfalls Wasser sowie in einen Sumpfstrom umfassend 1,3-Butadien, 1,2-Butadien, Acetylene sowie gegebenenfalls

30

weitere Schwersieder, wobei der Anteil des 1,3-Butadiens im Sumpfstrom der Destillationskolonne dergestalt geregelt wird, dass er mindestens so hoch ist, dass er die Acetylene außerhalb des selbstzersetzungsgefährdeten Bereiches verdünnt und dass der Kopfstrom der ersten Destillationskolonne einer zweiten Destillationskolonne zugeführt und in der
5 zweiten Destillationskolonne in einen Kopfstrom, umfassend Propin, gegebenenfalls weitere Leichtsieder und gegebenenfalls Wasser und einen Sumpfstrom, umfassend Rein-1,3-Butadien, aufgetrennt wird.

Erfindungsgemäß wird somit ein Roh-1,3-Butadien-Strom in einer Destillationskolonne
10 einer bezüglich 1,3-Butadien unscharfen destillativen Auftrennung unterworfen, wobei die Acetylene und 1,2-Butadien als Sumpfstrom abgezogen werden, der mit 1,3-Butadien außerhalb des selbstzersetzungsgefährdeten Bereiches verdünnt ist. Im Übrigen wird Butadien, gemeinsam mit Propin, gegebenenfalls weiteren Leichtsiedern und gegebenenfalls Wasser als Kopfstrom der Destillationskolonne abgezogen.

15

Der Kopfstrom der Destillationskolonne wird bevorzugt in einem Kondensator am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Rücklauf erneut auf die Kolonne aufgegeben und im Übrigen einer zweiten Destillationskolonne zugeführt, und darin in einen Kopfstrom, der Propin und gegebenenfalls weitere Leichtsieder umfasst und in einen Sumpfstrom, umfas-
20 send Rein-1,3-Butadien, aufgetrennt.

25

In beiden vorstehend beschriebenen Destillationskolonnen können grundsätzlich alle für Butadien-Destillationen üblichen trennwirksamen Einbauten eingesetzt werden. Weil sie sich leichter reinigen lassen, sind Böden besonders geeignet.

Die Zusammensetzung des Roh-1,3-Butadienstromes ist abhängig von der Zusammensetzung des C₄-Schnittes, der der Extraktivdestillation zugeführt wurde und umfasst in der Regel die gesamten Acetylene, das gesamte 1,2-Butadien, 30 bis 70 % des cis-2-Butens sowie mindestens 99 % des 1,3-Butadiens aus dem C₄-Schnitt.

30

Dabei werden vorliegend die niedriger als 1,3-Butadien siedenden Kohlenwasserstoffe als Leichtsieder und die höher als 1,3-Butadien siedenden Kohlenwasserstoffe als Schwersie-

der bezeichnet. Ein typischer Leichtsieder ist Propin, Schwersieder sind überwiegend Kohlenwasserstoffe mit einer Dreifachbindung, im Folgenden als Acetylene bezeichnet, insbesondere 1-Butin (Ethylacetylen) und Butenin (Vinylacetylen).

- 5 Der vorliegend in Verbindung mit der Zusammensetzung von bei der destillativen Aufarbeitung erhaltenen Strömen verwendete Begriff "gegebenenfalls" bedeutet, dass die danach aufgeführten Komponenten, je nach konkreter Verfahrensführung, insbesondere je nach Zusammensetzung des eingesetzten C₄-Schnittes, des eingesetzten Lösungsmittels und/oder eingesetzter Hilfsstoffe in den jeweiligen Strömen vorhanden sein können.

10

- Die destillative Abtrennung der Acetylene und des 1,2-Butadiens aus dem Roh-1,3-Butadien ist aufgrund der hohen Reaktivität derselben sowie aufgrund der geringen Unterschiede in relativen Flüchtigkeiten der den Roh-1,3-Butadien-Strom bildenden Komponenten ein kompliziertes destillationstechnisches Problem. Es wurde jedoch überraschend gefunden, dass die destillative Abtrennung der Acetylene und des 1,2-Butadiens mit vertretbarem energetischem Aufwand möglich ist und dabei gleichzeitig eine sichere Verfahrensführung gewährleistet werden kann, indem die Acetylene und das 1,2-Butadien als Sumpfstrom aus einer Destillationskolonne abgezogen werden, und dabei mit 1,3-Butadien außerhalb des selbstzersetzungsgefährdeten Bereiches verdünnt werden. Hierfür ist in der Regel eine Verdünnung des Sumpfstromes auf unterhalb von 30 Mol-%, Acetylene ausreichend. C₄-Schnitte weisen in der Regel Zusammensetzungen in Gew-% in den nachstehenden Bereichen auf:

| | |
|---|-------------------------------|
| 1,3-Butadien | 10 bis 80 |
| 25 Butene | 10 bis 60 |
| Butane | 5 bis 40 |
| sonstige C ₄ -Kohlenwasserstoffe und sonstige Kohlenwasserstoffe, insbesondere C ₃ - und C ₅ -Kohlenwasserstoffe | 0,1 bis 5 0 bis maximal 5. |

30

Der Begriff Rein-1,3-Butadien bezeichnet vorliegend einen Strom mit einem Gehalt von mindestens 99 Gew.-% 1,3-Butadien, bevorzugt von mindestens 99,6 Gew.-% 1,3-Butadien, Rest Verunreinigungen, insbesondere 1,2-Butadien und cis-2-Buten.

- 5 In einer bevorzugten Verfahrensalternative werden der Sumpfstrom aus der ersten Destillationskolonne und der Kopfstrom aus der zweiten Destillationskolonne einer Reaktivdestillationskolonne zugeführt, in der in heterogener Katalyse mit Wasserstoff eine Selektivhydrierung der Dreifachbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffe zu Doppelbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffen durchgeführt wird, bei Teilumsatz der Acetylene, unter
- 10 Erhalt eines Kopfstromes, umfassend 1,3-Butadien, Butane, Butene sowie nicht-hydrierte Kohlenwasserstoffe mit Dreifachbindungen und einen Schwersieder umfassenden Sumpfstrom, der ausgeschleust wird.

Insbesondere wird Vinylacetylen zum Wertprodukt 1,3-Butadien selektiv hydriert.

15

- Der Kopfstrom der Reaktivdestillationskolonne oder ein Teilstrom desselben kann bevorzugt in die Extraktivdestillationskolonne rezykliert werden. Es ist jedoch auch möglich, den Kopfstrom der Reaktivdestillationskolonne oder einen Teilstrom desselben aus der Anlage abzuziehen, anderweitig weiter zu verarbeiten, beispielsweise einem Cracker-Feed
- 20 beizumischen, oder zu verbrennen.

- Die bevorzugte Verfahrensweise mit der Extraktivdestillation nachgeschalteter Selektivhydrierung der Acetylene ist verfahrenstechnisch insbesondere bezüglich der Auswahlmöglichkeiten für den Katalysator vorteilhaft, da die Selektivhydrierung in einer Verfahrensstufe durchgeführt wird, in der praktisch kein selektives Lösungsmittel mehr im Reaktionsgemisch vorliegt. Würde die Selektivhydrierung dagegen, wie in bekannten Verfahren, in der Extraktivdestillationskolonne und somit in Gegenwart des selektiven Lösungsmittels durchgeführt werden, so wäre die Auswahl des Katalysators erheblich durch das selektive Lösungsmittel eingeschränkt, das die Hydrierung unselektiver machen kann. In
- 25
- 30 der der Extraktivdestillation nachgeschalteten Selektivhydrierung gibt es dagegen keine derartigen Einschränkungen bezüglich der Katalysatorauswahl.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand einer Zeichnung sowie eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Figur 1 zeigt die schematische Darstellung einer Anlage zur destillativen Auftrennung eines Roh-1,3-Butadien-Stromes.

Ein Roh-1,3-Butadien-Strom C_4H_6 bezeichnet, wird einer ersten Destillationskolonne K I zugeführt, und in derselben in einen Kopfstrom K I-K und einen Sumpfstrom K I-S aufgetrennt. Der Kopfstrom K I-K wird in einem Kondensator K am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf die Kolonne aufgegeben, und im Übrigen abgezogen und einer zweiten Destillationskolonne K II zugeführt. Der Sumpfstrom K I-S wird abgezogen und einer Reaktivdestillationskolonne RDK zugeführt.

In der zweiten Destillationskolonne K II erfolgt eine Auftrennung in einen Kopfstrom K II-K, der in einem Kondensator K kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf die Kolonne aufgegeben und im Übrigen ebenfalls in die Reaktivdestillationskolonne RDK geführt wird. Der Sumpfstrom K II-S der zweiten Destillationskolonne K II wird als Rein-1,3-Butadien-Strom abgezogen.

In der Reaktivdestillationskolonne RDK werden durch Selektivhydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart eines heterogenen Katalysators die Dreifachbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffe zu Doppelbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffen hydriert. Es wird ein Kopfstrom RDK-K abgezogen, in einem Kondensator K kondensiert, teilweise erneut auf der Reaktivdestillationskolonne RDK aufgegeben und im Übrigen vorzugsweise, wie in der Fig. dargestellt, in die Extraktivdestillationskolonne rezykliert.

Der Sumpfstrom der Reaktivdestillationskolonne, Strom RDK-S, der überwiegend Schwersieder enthält, wird aus der Anlage ausgeschleust und vorzugsweise verbrannt.

Beispiel: Destillative Aufarbeitung von Roh-1,3-Butadien

Ein Roh-1,3-Butadienstrom C_4H_6 , der durch Extraktivdestillation aus einem C_4 -Schnitt gewonnen wurde, wurde einer Destillationskolonne mit 80 theoretischen Trennstufen auf der 25. Stufe, bei Zählung der Trennstufen von unten nach oben, zugeführt. Der Roh-1,3-Butadienstrom C_4H_6 hatte die folgende Zusammensetzung in Gew.-%:

5

| | |
|---------------|-------|
| Propin | 0,11 |
| 1,3-Butadien | 98,58 |
| 1,2-Butadien | 0,30 |
| 1-Butin | 0,30 |
| Vinylacetylen | 0,56 |
| Wasser | 0,15. |

10

Er wurde in der ersten Destillationskolonne K I in einen Kopfstrom K I-K aufgetrennt, mit nachstehender Zusammensetzung in Gew.-%:

15

| | |
|--------------|-------|
| Propin | 0,11 |
| 1,3-Butadien | 99,73 |
| Wasser | 0,16 |

20

sowie in einen Sumpfstrom K I-S, mit nachstehender Zusammensetzung in Gew.-%:

25

| | |
|-----------------|-------|
| cis-Buten-2 | 0,52 |
| 1,3-Butadien | 40,0 |
| 1,2-Butadien | 15,1 |
| 1-Butin | 13,75 |
| Vinylacetylen | 29,17 |
| 3-Methylbuten-1 | 0,98 |
| 2-Methylbuten-2 | 0,48. |

30

Der Kopfstrom K I-K der ersten Destillationskolonne K I wurde in einen Abzug (1/7 des Kopfstromes K I-K) und in einen Rücklauf (6/7 des Kopfstromes K I-K) aufgeteilt. Der Abzug wurde einer zweiten Destillationskolonne K II mit 25 theoretischen Trennstufen,

- 9 -

auf die 14. Trennstufe zugeführt, und in einen Kopfstrom K II-K mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%:

| | | |
|---|--------------|----------|
| | Propin | 79,52 |
| 5 | 1,3-Butadien | 20,0 und |
| | Wasser | 0,48 |

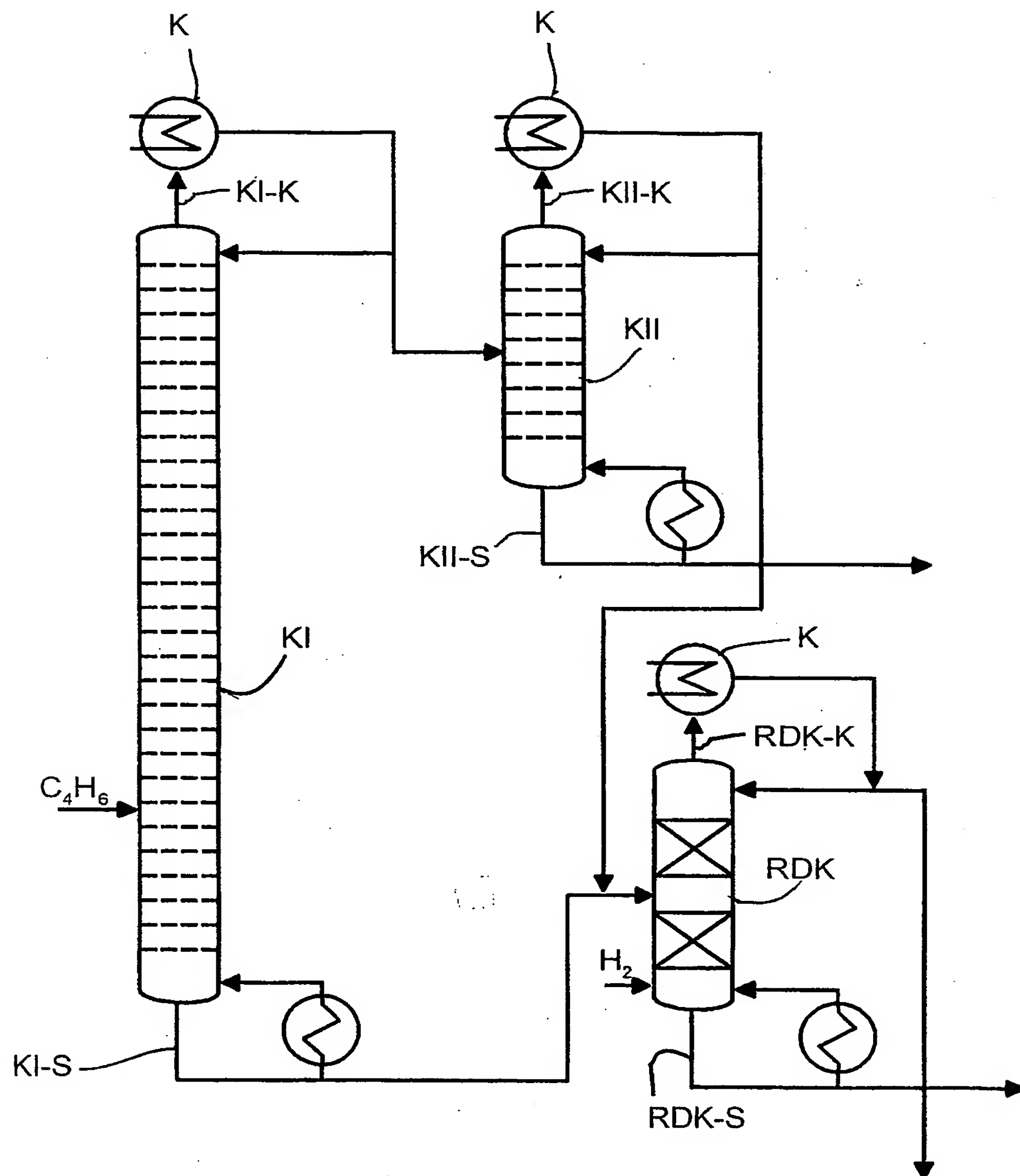
10 sowie einen Sumpfstrom K II-S, umfassend Rein-1,3-Butadien, mit einem Gehalt an 1,3-Butadien von 99,99 %, aufgetrennt. Der Sumpfstrom K II-S wurde als Wertprodukt abgezogen.

15 Gegenüber einem bekannten Verfahren zur Gewinnung von 1,3-Butadien aus einem C₄-Schnitt, mit Abtrennung der Acetylene von 1,3-Butadien durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel wurde durch das vorliegende Verfahren eine Energieeinsparung von ca. 9 % erreicht. Darüber hinaus wurde die Anlage durch Einsparung der Kolonne für die Abtrennung der Acetylene von 1,3-Butadien durch Extraktivdestillation vereinfacht, mit entsprechender Reduzierung der Investitionskosten und des Platzbedarfes.

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Auftrennung eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen, das durch Extraktivdestillation eines C₄-Schnittes (C₄) mit einem selektiven Lösungsmittel (LM) erhalten wurde, und das die Kohlenwasserstoffe aus dem C₄-Schnitt (C₄) umfasst, die im selektiven Lösungsmittel (LM) besser löslich sind als die Butane und die Butene, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch einer ersten Destillationskolonne (K I) zugeführt wird, worin es in einen Kopfstrom (K I-K) aufgetrennt wird, umfassend 1,3-Butadien, Propin, gegebenenfalls weitere Leichtsieder und gegebenenfalls Wasser sowie in einen Sumpfstrom (K I-S), umfassend 1,3-Butadien, 1,2-Butadien, Acetylene sowie gegebenenfalls weitere Schwersieder, wobei der Anteil des 1,3-Butadiens im Sumpfstrom (K I-S) der Destillationskolonne (K I) dergestalt geregelt wird, dass er mindestens so hoch ist, dass er die Acetylene außerhalb des selbstzersetzungsgefährdeten Bereiches verdünnt und dass der Kopfstrom (K I - K) der ersten Destillationskolonne (K I) einer zweiten Destillationskolonne (K II) zugeführt und in der zweiten Destillationskolonne (K II) in einen Kopfstrom (K II-K), umfassend Propin, gegebenenfalls weitere Leichtsieder und gegebenenfalls Wasser und einen Sumpfstrom (K II-S), umfassend Rein-1,3-Butadien, aufgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des 1,3-Butadiens im Sumpfstrom (K I-S) der Destillationskolonne (K I) dergestalt geregelt wird, dass der Anteil der Acetylene im Sumpfstrom (K I-S) kleiner als 30 Mol.-% ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sumpfstrom aus der ersten Destillationskolonne (K I) und der Kopfstrom aus der zweiten Destillationskolonne (K II) einer Reaktivdestillationskolonne (RDK) zugeführt werden, in der in heterogener Katalyse mit Wasserstoff eine Selektivhydrierung der Dreifachbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffe zu Doppelbindungen aufweisenden Kohlenwasserstoffen durchgeführt wird, bei Teilumsatz der Acetylene, unter Erhalt eines Kopfstromes, umfassend 1,3-Butadien, Butane, Butene sowie nicht-hydrierte Kohlenwasserstoffe mit Dreifachbindungen und einen Schwersieder umfassenden Sumpfstrom, der ausgeschleust wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kopfstrom (RDK-K) aus der Reaktivdestillationskolonne (RDK) oder ein Teilstrom desselben in die Extraktivdestillation rezykliert wird.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C7/08 C07C11/167

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | US 4 049 742 A (WEITZ HANS-MARTIN ET AL) 20 September 1977 (1977-09-20) column 1, line 4 - column 4, line 58; claims 1,2,5,8,9 | 1-4 |
| A | US 6 337 429 B1 (KINDLER KLAUS ET AL) 8 January 2002 (2002-01-08) cited in the application column 2, line 53 - line 59 column 5, line 8 - line 45 column 14, line 13 - line 33; claims 1,3 | 1-4 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 November 2003

Date of mailing of the international search report

14/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08044

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4049742 | A | 20-09-1977 | DE 2516362 A1 | 28-10-1976 |
| | | | BE 840580 A1 | 11-10-1976 |
| | | | BR 7602342 A | 12-10-1976 |
| | | | CA 1058228 A1 | 10-07-1979 |
| | | | FR 2307780 A1 | 12-11-1976 |
| | | | GB 1535253 A | 13-12-1978 |
| | | | IT 1058029 B | 10-04-1982 |
| | | | JP 51127006 A | 05-11-1976 |
| | | | JP 61035168 B | 12-08-1986 |
| | | | NL 7603593 A ,C | 19-10-1976 |
| | | | NO 761220 A ,B, | 18-10-1976 |
| | | | SE 420195 B | 21-09-1981 |
| | | | SE 7602390 A | 16-10-1976 |
| <hr/> | | | | |
| US 6337429 | B1 | 08-01-2002 | DE 19818810 A1 | 28-10-1999 |
| | | | AT 243178 T | 15-07-2003 |
| | | | AU 754468 B2 | 14-11-2002 |
| | | | AU 3606099 A | 16-11-1999 |
| | | | BR 9909926 A | 26-12-2000 |
| | | | CA 2330137 A1 | 04-11-1999 |
| | | | CN 1298375 T | 06-06-2001 |
| | | | DE 59906010 D1 | 24-07-2003 |
| | | | DK 1076638 T3 | 14-07-2003 |
| | | | WO 9955647 A1 | 04-11-1999 |
| | | | EP 1076638 A1 | 21-02-2001 |
| | | | HU 0102611 A2 | 28-04-2003 |
| | | | JP 2003524585 T | 19-08-2003 |
| | | | TW 461883 B | 01-11-2001 |

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/08044

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C7/08 C07C11/167

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | US 4 049 742 A (WEITZ HANS-MARTIN ET AL) 20. September 1977 (1977-09-20) Spalte 1, Zeile 4 - Spalte 4, Zeile 58; Ansprüche 1,2,5,8,9 | 1-4 |
| A | US 6 337 429 B1 (KINDLER KLAUS ET AL) 8. Januar 2002 (2002-01-08) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 53 - Zeile 59 Spalte 5, Zeile 8 - Zeile 45 Spalte 14, Zeile 13 - Zeile 33; Ansprüche 1,3 | 1-4 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seelmann, M

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Markenzeichen

PCT/EP 03/08044

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|----|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------------|
| US 4049742 | A | 20-09-1977 | DE | 2516362 A1 | 28-10-1976 |
| | | | BE | 840580 A1 | 11-10-1976 |
| | | | BR | 7602342 A | 12-10-1976 |
| | | | CA | 1058228 A1 | 10-07-1979 |
| | | | FR | 2307780 A1 | 12-11-1976 |
| | | | GB | 1535253 A | 13-12-1978 |
| | | | IT | 1058029 B | 10-04-1982 |
| | | | JP | 51127006 A | 05-11-1976 |
| | | | JP | 61035168 B | 12-08-1986 |
| | | | NL | 7603593 A ,C | 19-10-1976 |
| | | | NO | 761220 A ,B, | 18-10-1976 |
| | | | SE | 420195 B | 21-09-1981 |
| | | | SE | 7602390 A | 16-10-1976 |
| | | | | | |
| US 6337429 | B1 | 08-01-2002 | DE | 19818810 A1 | 28-10-1999 |
| | | | AT | 243178 T | 15-07-2003 |
| | | | AU | 754468 B2 | 14-11-2002 |
| | | | AU | 3606099 A | 16-11-1999 |
| | | | BR | 9909926 A | 26-12-2000 |
| | | | CA | 2330137 A1 | 04-11-1999 |
| | | | CN | 1298375 T | 06-06-2001 |
| | | | DE | 59906010 D1 | 24-07-2003 |
| | | | DK | 1076638 T3 | 14-07-2003 |
| | | | WO | 9955647 A1 | 04-11-1999 |
| | | | EP | 1076638 A1 | 21-02-2001 |
| | | | HU | 0102611 A2 | 28-04-2003 |
| | | | JP | 2003524585 T | 19-08-2003 |
| | | | TW | 461883 B | 01-11-2001 |

